



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11140647 A**(43) Date of publication of application: **25.05.99**

(51) Int. Cl.

**C23C 16/30****// C23C 14/06**(21) Application number: **09301599**(22) Date of filing: **04.11.97**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(72) Inventor: **UCHINO KATSUYA  
IKEGAYA AKIHIKO****(54) COATED CEMENTED CARBIDE****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an alloy having excellent peeling resistance, wear resistance, crater resistance and rupture strength and suitable for cutting tools by regulating the orientational properties of a carbon nitride titanium layer included in the internal layer of a ceramics coating layer to a specified range.

**SOLUTION:** On the surface of a base material of a cemented carbide composed of the WC series hard phase contg. one or more kinds among the carbides, carbon nitrides and nitrides of the group IVa, Va and VIa metals and the Co series bonding phase, ceramics-coating layers as an internal layer and an external layer are formed. The external layer includes at least an aluminum oxide layer, and the crystal structure of the layer has the  $\alpha$  type. The internal layer has a multilayer structure having a carbon nitride titanium layer, the layer is composed of a columnar structure having a thickness of  $\geq 10 \mu$ , and, in the case the index of the orientational properties TC of the layer is defined as the formula, Both indexes of the orientational properties TC (422) and TC (311) expressed by the formula are regulated to 1.3 to 3. In the formula,  $I(hk1)$  denotes the measured diffraction intensity in the measured (hk1) plane,  $I_0(hk1)$  denotes

the average value of the powder diffraction intensity of TiC and TiN in the (hk1) plane in accordance with the ASTM standard, and (hk1) denotes 8 planes such as (111) or the like.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{8} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140647

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C23C 16/30			C23C 16/30	
// C23C 14/06			14/06	H

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-301599	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997)11月4日	(72) 発明者	内野 克哉 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72) 発明者	池ヶ谷 明彦 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 被覆超硬合金

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐剥離性、耐摩耗性および耐クレータ性と優れた破壊強度とを有し、切削工具に適した被覆超硬合金を提供する。

【解決手段】 超硬合金の基材表面に形成されたセラミックス被覆層は内層および外層を有している。外層は、少なくとも酸化アルミニウム層を有し、その酸化アルミニウム層の結晶構造が $\alpha$ 型を有している。内層は炭窒化チタン層を有する多層構造を有し、その炭窒化チタン層は10 $\mu$ m以上の厚みを有する柱状組織からなり、その炭窒化チタン層の(422)面と(311)面との配向性指数TC(422)、TC(311)がともに1.3以上3以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化タングステンを主成分とし、I V a、V a、V I a 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも 1 種を含む硬質相と C o を主成分とする結合相とからなる超硬合金を基材とし、前記基材の表面に形成された内層および外層からなるセラミックス被覆層を有し、  
前記内層が、炭窒化チタン層を有する多層構造を有し、  
前記外層が、少なくとも酸化アルミニウム層を含み、前

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{8} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

$I(hkl)$ : 測定された  $(hkl)$  面の回折強度

$I_o(hkl)$ : ASTM 標準による  $(hkl)$  面の TiC と TiN の粉末回折強度の  
平均値

$(hkl)$  は、(111)、(200)、(220)、(311)、(331)、(420)、(422)、(511)  
の 8 面

【請求項 2】 前記内層は前記炭窒化チタン層以外に、  
窒化チタン層および窒窒化チタン層の少なくとも 1 層を 20  
有し、

前記外層は前記酸化アルミニウム層以外に、炭化チタン  
層、炭窒化チタン層および窒窒化チタン層の少なくとも 1  
層を有する、請求項 1 に記載の被覆超硬合金。

【請求項 3】 前記配向性指数  $TC(422)$  と  $TC(311)$  とを除く配向性指数  $TC(hkl)$  がすべて  
1.5 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2  
に記載の被覆超硬合金。

$$TC_a(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{6} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

$I(hkl)$ : 測定された  $(hkl)$  面の回折強度

$I_o(hkl)$ : ASTM 標準による  $\alpha$  型結晶構造アルミナの  $(hkl)$  面の粉末回折強度

$(hkl)$  は、(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116) の 6 面

【請求項 6】  $\alpha$  型結晶構造の前記酸化アルミニウム層  
の (104) 面と (116) 面との前記配向性指数  $TC_a$   
が、 $TC_a(104) \geq 1.3$  かつ  $TC_a(116) \geq 1.3$  であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のい  
ずれかに記載の被覆超硬合金。

【請求項 7】 切刃稜線部付近のみに前記酸化アル  
ミニウム層が存在しないことを特徴とする、請求項 1  
から 6 のいずれかに記載の被覆超硬合金。

【請求項 8】 少なくとも前記切刃稜線部において、前  
記内層の前記炭窒化チタン層の引張り残留応力が  $10 \text{ kg/mm}^2$   
以下であることを特徴とする、請求項 7 に記  
載の被覆超硬合金。

【請求項 9】 超硬合金の前記基材の表面部で前記炭化  
タングステンを除く前記硬質相が減少または消失した層  
を有し、その層の厚みが平坦部において  $50 \mu\text{m}$  以下で  
あることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれかに記 50

記酸化アルミニウム層の結晶構造が  $\alpha$  型を有し、

前記内層の炭窒化チタン層は  $10 \mu\text{m}$  以上の厚みを有す  
る柱状組織からなり、前記炭窒化チタン層の配向性にお  
いて、以下の式で表される  $(422)$  面と  $(311)$  面  
との配向性指数  $TC(422)$ 、 $TC(311)$  がとも  
に 1.3 以上 3 以下であることを特徴とする、被覆超硬  
合金。

【数 1】

【請求項 4】 前記外層の前記酸化アルミニウム層の直  
下の層が、窒窒化チタン層であることを特徴とする、請  
求項 1 から 3 のいずれかに記載の被覆超硬合金。

【請求項 5】 以下の式で表わされる  $\alpha$  型結晶構造の前  
記酸化アルミニウム層の (110) 面と (104) 面と  
の配向性指数  $TC_a$  が、 $TC_a(110) \geq 1.2$  かつ  
 $TC_a(104) \geq 1.2$  であることを特徴とする、請  
求項 1 から 4 のいずれかに記載の被覆超硬合金。

【数 2】

載の被覆超硬合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、被覆超硬合金に関  
し、より特定的には、切削工具などに使用される強靱かつ  
耐摩耗性に優れた被覆超硬合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 超硬  
合金の表面に炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタンあ  
るいは酸化アルミニウムなどの被覆層を蒸着することに  
より切削工具の寿命を向上させることが行なわれてお  
り、一般に化学蒸着法、プラズマ CVD (Chemical Vapor  
Deposition) 法、物理蒸着法などを用いて生成され  
た被覆層などが広く普及している。

【0003】 しかし、これらの被覆切削工具を用いて加  
工を行なった場合、特に鋼の高速切削加工や高速でのダ

クタイル鋳鉄の加工のように高温での被覆層の耐摩耗性が必要な加工、あるいは小物部品加工のように加工数が多く被削材への食いつき回数が多い加工などで被覆層の耐摩耗性が不足したり、被覆層の損傷、剥離が発生することによる工具寿命の低下が発生していた。

【0004】これらの課題を克服するために、これまでに被覆技術については、被覆層の組織制御あるいは、特開平 8-132130 号公報や特開平 5-269606 号公報に示されるような被覆層の配向性の制御など、多くの改良が試みられてきた。しかし、その効果は十分とは言えないのが現状であった。

【0005】それゆえ、本発明の目的は、優れた耐剥離性、耐摩耗性および耐クレータ性と優れた破壊強度とを有し、切削工具に適した被覆超硬合金を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、従来の被覆切削工  
具用の被覆超硬合金に比較して、切削における被覆層の耐剥離性を大きく向上させるとともに、膜自体の耐摩耗

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{8} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

$I(hkl)$ : 測定された  $(hkl)$  面の回折強度

$I_o(hkl)$ : ASTM 標準による  $(hkl)$  面の TiC と TiN の粉末回折強度の  
平均値

$(hkl)$  は、(111)、(200)、(220)、(311)、(331)、(420)、(422)、(511)  
の 8 面

【0011】と定義したとき、この式で表わされる (4 30  
22) 面と (311) 面との配向性指数 TC (42  
2)、TC (311) がともに 1.3 以上 3 以下であ  
る。

【0012】本発明の被覆超硬合金において、炭窒化チ  
タン層の配向性指数 TC (422)、TC (311) を  
ともに 1.3 以上とし、その組織を柱状組織とすること  
により、10 μm 以上の膜厚でも膜の耐破壊性を大きく  
向上させつつ耐摩耗性を向上させることが可能となる。  
ただし、配向性指数 TC (422)、TC (311) が  
3 を超えると、一定方向の配向が強くなりすぎることに  
より、逆に膜の耐破壊性が低下する。

【0013】また、耐摩耗性が向上するのは、10 μm  
以上の厚膜とした柱状組織の効果以外にも、膜の耐破壊  
性の向上により切削中に膜中のチッピングによる摩耗の  
進行が抑制される効果も大きいと考えられる。さらに、  
膜中のチッピングが生じにくくなることにより、これに  
起因する切削中の被削材の溶着が起りにくくなり、膜  
にかかる切削応力の増大が防げることから耐剥離性が大  
幅に向上できる。

【0014】本構造において、炭窒化チタン層は、その

性を向上させ、膜の破壊強度の向上を可能にすることにより、工具の寿命を安定して飛躍的に向上させ得る被覆超硬合金を見出した。

【0007】このため、本発明の被覆超硬合金は以下の構成を有する。本発明の被覆超硬合金は、炭化タングステンを主成分とし、IVa、Va、VIa 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物の少なくとも 1 種を含む硬質相と Co を主成分とする結合相とからなる超硬合金を基材とし、その基材の表面に形成された内層および外層を有するセラミックス被覆層を有し、内層および外層は以下の特徴を有する。

【0008】外層は、少なくとも酸化アルミニウム層を含み、その酸化アルミニウム層の結晶構造が α 型を有している。

【0009】内層は、炭窒化チタン層を有する多層構造を有し、その炭化チタン層は 10 μm 以上の厚みを有する柱状組織からなり、炭窒化チタン層の配向性指数 TC を、

【0010】

【数 3】

被覆時の雰囲気として、TiCl<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、CN、N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> とし、前半と後半との条件を次のように変更して成膜される。すなわち、成膜初期から 120 分の間は、

(TiCl<sub>4</sub> + CH<sub>4</sub>、CN) / トータルガス量の比率を後半に比べて小さくし、かつ前半の N<sub>2</sub> / トータルガス量の比率を後半の 2 倍以上とすることにより炭窒化チタン層は成膜される。

【0015】本発明の被覆超硬合金において、内層は炭窒化チタン層以外に、窒化チタン層および窒化チタン層の少なくとも 1 層を有し、外層は酸化アルミニウム層以外に炭化チタン層、炭窒化チタン層および窒化チタン層の少なくとも 1 層を有することが好ましい。

【0016】本発明の被覆超硬合金において、配向性指数 TC (422) と TC (311) とを除く配向性指数 TC (hkl) がすべて 1.5 以下であることが好ましい。

【0017】本発明の被覆超硬合金の構造において、炭窒化チタン層の配向性が、TC (422) と TC (311) のみで強く、これらを除く結晶面の配向性指数 TC (hkl) がすべて 1.5 以下であることにより、より顕著な効果が得られる。

【0018】本発明の被覆超硬合金において、外層の酸化アルミニウム層の直下の層が、窒素化チタン層であることが好ましい。

【0019】本発明の被覆超硬合金において、 $\alpha$ 型結晶

$$TC_a(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{6} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

$I(hkl)$ :測定された $(hkl)$ 面の回折強度

$I_o(hkl)$ :ASTM標準による $\alpha$ 結晶構造アルミナの $(hkl)$ 面の粉末回折強度

$(hkl)$ は、(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)の6面

【0021】と定義したとき、この式で表わされる(110)面と(104)面との配向性指数は、 $TC_a(110) \geq 1.2$ かつ $TC_a(104) \geq 1.2$ であることが好ましい。

【0022】本発明の被覆超硬合金の構造では、外層として上記の配向を有する $\alpha$ 型結晶構造を主とする酸化アルミニウム層を被覆することにより、さらなる性能向上効果が得られる。

【0023】またさらなる性能向上効果の観点より、 $\alpha$ 型結晶構造の酸化アルミニウム層の配向性指数 $TC_a$ が、 $TC_a(104) \geq 1.3$ かつ $TC_a(116) \geq 1.3$ であることが好ましい。

【0024】この構造により、すくい面で生じるクレータ摩耗を抑制する効果が向上する。これは、従来の膜質で生じていたクレータ摩耗は、一般に言われる化学摩耗と切り粉により生じた膜の剥離および膜の破壊といった機械的損傷の複合として現れていたのに対し、本発明の構造では酸化アルミニウム層の下地の膜強度、硬度が著しく向上している効果により、機械的損傷が抑制され、かつ酸化アルミニウム層の効果により化学的摩耗も抑制

【0025】ここで、 $\alpha$ 型の酸化アルミニウム層は、AlCl<sub>3</sub>、およびCO<sub>2</sub>を原料ガスとする通常のCVDプロセスにより製造される。一般に本原料ガスによるCVDプロセスでは、酸化アルミニウムの結晶構造は、 $\alpha$ 、 $\kappa$ あるいは $\theta$ 構造が得られる。一般に酸化アルミニウムの中で $\kappa$ 型の酸化アルミニウムにおいて、最も微粒の酸化アルミニウムが得られやすく、高強度でかつ高密着度が得られやすいとされている。しかし、 $\kappa$ 型酸化アルミニウムは、比較的低温で安定な準安定相であるため、硬度、特に高温硬度が $\alpha$ 型酸化アルミニウムに比較して低く耐摩耗性に劣る傾向にあった。

【0026】本発明の内層の配向性との組合せと、 $\alpha$ 型酸化アルミニウム層の組合せにより、従来の問題点の1つであった密着強度の低下を抑制することに成功したものである。また、本発明の酸化アルミニウム層では、配向性を本発明の範囲とすることにより、 $\alpha$ 型酸化アルミニウムであるにもかかわらず、 $\kappa$ 型並みの高強度を実現しつつ、酸化アルミニウム層の高硬度、高耐摩耗化することに成功したものである。

構造の酸化アルミニウム層の配向性指数 $TC_a$ を、  
【0020】

【数4】

【0027】具体的な $\alpha$ 型酸化アルミニウムの配向性の制御は、以下の方法による。まず、酸化アルミニウム層直下層まで被覆した後、酸化アルミニウム層の成膜を開始する前に、CO<sub>2</sub>とキャリアとしてのH<sub>2</sub>のみの雰囲気とし、この際のCO<sub>2</sub>分圧 $P_{CO_2}$ を、 $P_{CO_2} = 0.3 \sim 0.6 \text{ torr}$ とし、5~10分間直下層を表面を部分的にわずかに酸化させ、その後、1000~1050℃の温度で酸化アルミニウム層を成膜する。これにより、酸化アルミニウム層の成膜温度にかかわらず、 $\alpha$ 型の酸化アルミニウム層の成膜が可能となるが、この際の直下層表面の酸化条件の選定により、酸化アルミニウム層の配向性の制御が可能である。また、同じ酸化条件を用いて酸化アルミニウム層の膜厚を変えることによって配向性を変化させることが可能である。

【0028】なお、この直下層としてTiNに硼素を微量添加したTiBN層を用いることにより、上層の酸化アルミニウム層の密着度向上により有効である。

【0029】本発明の被覆超硬合金において、切刃稜線部付近のみにおいて酸化アルミニウム層が存在しないことが好ましい。

【0030】被覆層を被覆した後、その被覆層の表面にブラスト処理あるいは、ブラシ処理などの機械的処理により、切刃稜線部のみで酸化アルミニウム層が除去されるまで表面を処理することにより、上述の効果はより大きくなる。この際の処理の程度は、切刃稜線部の中でも実際に切削時に切り粉が接触する刃先部で確実に酸化アルミニウム層が除去されていることが必要である。しかし、処理の程度により、刃先から離れた位置の稜線部で酸化アルミニウム層が一部除去されずに残留していても全く問題はなく、本発明の効果は得られる。また、本発明では、酸化アルミニウム層が存在しないのは切刃稜線部のみとしているが、処理法によってはチップの座面周辺などの切削と関係ない角張った場所でも除去されることがあるが、これについても実質的には、本発明の効果には全く影響しない。

【0031】本発明の被覆超硬合金において、切刃稜線部において内層の炭窒化チタン層の引張り残留応力が10kg/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。

【0032】上記のような膜表面処理により、被覆後、被覆層中に存在する引張り残留応力を内層のTiCN層

で  $10 \text{ kg/mm}^2$  以下まで低減させることにより、膜の耐破壊に対する効果を向上させることが可能となる。

【0033】本発明の被覆超硬合金において、超硬合金の基材の表面部で炭化タングステンを除く硬質相が減少または消失した層を有し、その層の厚みが平坦部において  $50 \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0034】超硬合金基材の表面部で炭化タングステンを除く硬質相が減少または消失した層を有し、その厚みが平坦部において  $50 \mu\text{m}$  以下である表層部が強靱化された超硬合金と本発明の被覆層および表面処理とを組合

【0035】基材表層領域の厚みを  $50 \mu\text{m}$  以下としたのは、 $50 \mu\text{m}$  を超えると切削中に表層部でやや塑性変形あるいは弾性変形が生じる傾向があるためで、 $50 \mu\text{m}$  以下でより効果的であるためである。

【0036】なお、表層領域は、従来より知られている

ような窒素含有硬質相原料を用いる方法、または焼結時の昇温過程で加窒雰囲気とし結合相の液相出現後に脱窒、脱炭雰囲気とする方法で製造できる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0038】実施例 1

基材として以下の A~D の組成で CNMG120408 の形状を有する WC 基超硬合金基材を準備した。

【0039】

A : WC - 10%Co - 3%ZrCN - 6%NbC

B : WC - 6%Co - 3%ZrCN - 2%TiCN

C : WC - 10%Co - 5%TiCN - 3%NbC

D : WC - 6%Co - 2%ZrC - 3%TiC

この基材の表面に表 1 に示す内層および外層の構造の被覆膜を生成した。

【0040】

【表 1】

	試料No.	基 材	内 層	外 層
本 発 明 品	1a~c	A	TiN(0.5)\TiCN(10)\TiBN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)\TiN(0.5)
	2a	B	TiN(1)\TiCN(12)\TiBN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)\TiC(0.5)\TiN(0.5)
	3a	C	TiN(0.5)\TiCN(15)\TiC(2.0)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5)
	4a	D	TiN(0.5)\TiCN(15)\TiBN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)
	5a	A	TiN(0.5)\TiCN(17)\TiN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)
比 較 品	6a	A	TiN(1)\TiCN(8.5)\TiBN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)
	7a	B	TiN(0.5)\TiCN(10)\TiBN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)
	8	B	TiN(0.5)\TiCN(10)\TiBN(0.5)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)

【0041】サンプル A~C の基材表層部には、WC と Co のみからなる層が存在し、それぞれのサンプルにおけるその層の厚みは平坦部厚みで、A :  $25 \mu\text{m}$ 、B :  $50 \mu\text{m}$ 、C :  $55 \mu\text{m}$  であった。サンプル D の基材表面には表層領域は存在しなかった。以下に本発明品の各層の被覆条件を示す。

【0042】(TiN 層)

温度 :  $880^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $120 \text{ torr}$ 、反応ガス組成 : 容量%で、 $46\% \text{H}_2$ 、 $-4\% \text{TiCl}_4$ 、 $-50\% \text{N}_2$ 、

(本発明品 1~5 の TiCN 層)

TiCN 層 (前半 120 分) :

温度 :  $880^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $68 \text{ torr}$ 、反応ガス組成 : 容量%で、 $68.6\% \text{H}_2$ 、 $-1.2\% \text{TiCl}_4$ 、 $-0.2\% \text{CH}_4$ 、 $\text{CN}-30\% \text{N}_2$ 、

TiCN 層 (後半残り) :

温度 :  $880^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $68 \text{ torr}$ 、反応ガス組成 : 容量%で、 $76.6\% \text{H}_2$ 、 $-7.2\% \text{TiCl}_4$ 、 $-1.2\% \text{CH}_4$ 、 $\text{CN}-15\% \text{N}_2$ 、

(TiBN 層)

温度 :  $990^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $150 \text{ torr}$ 、反応ガス組成 : 容量%で、 $45.5\% \text{H}_2$ 、 $-4\% \text{TiCl}_4$ 、 $-49\% \text{N}_2$ 、 $-1.5\% \text{BCl}_3$ 、

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層)

温度 :  $1030^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $68 \text{ torr}$ 、反応ガス組成 : 容量%で、 $85\% \text{H}_2$ 、 $-9\% \text{AlCl}_3$ 、 $-6\% \text{CO}$ 、

(TiC 層)

温度 :  $1030^\circ\text{C}$ 、圧力 :  $68 \text{ torr}$ 、反応ガス組成 : 容量%で、 $90\% \text{H}_2$ 、 $-3\% \text{TiCl}_4$ 、 $-7\% \text{CH}_4$ 、

ここで、内層の TiCN 層の配向性指数は、X 線回折による回折ピークから求めた。この際、TiCN の (311) 面の回折ピークは基材の WC の (111) 面ピークと重なり、(111) 面のピーク強度は、(WC の最強ピークである (101) 面の強度)  $\times 0.25$  であることから、TiCN の (311) 面の強度からこれを減じて WC (111) 面による強度分を差し引いた。

【0043】また、各試料の TiCN 層の配向性を表 2 に示す。またアルミナの配向性を表 3 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 2】

	試料No.	TC(311)	TC(422)	その他 TC(hkl)
本 発 明 品	1a	1.31	1.35	TC(331)=1.4
	1b	1.30	1.30	TC(331)=1.4
	1c	1.31	1.32	TC(331)=1.4
	2a	1.50	1.52	<1.3
	3a	3.00	3.00	<1.3
	4a	2.95	2.98	<1.3
	5a	3.0	3.0	<1.3
比 較 品	6a	1.3	1.0	TC(111)=1.6
	7a	0.9	0.9	TC(220)=1.9
	8	1.31	1.31	TC(331)=1.4

【 0 0 4 5 】

【表 3】

	試料No.	TC <sub>h</sub> (110)	TC <sub>h</sub> (104)	TC <sub>h</sub> (116)	結晶構造
本 発 明 品	1a	1.60	1.20	0.30	$\alpha$
	1b	0.95	1.30	1.30	$\alpha$
	1c	0.50	1.90	1.60	$\alpha$
	2a	1.65	1.21	0.35	$\alpha$
	3a	1.75	1.22	0.31	$\alpha$
	4a	1.68	1.20	0.33	$\alpha$
	5a	1.66	1.20	0.33	$\alpha$
比 較 品	6a	1.58	1.21	0.33	$\alpha$
	7a	1.55	1.22	0.36	$\alpha$
	8	—	—	—	$\kappa$

【 0 0 4 6 】 ここでアルミナ成膜前のTiBN膜表面の酸化状態を変えることにより、アルミナの配向性を変えたサンプルを同時に作製し、これをたとえば1a、1b、1cというように表記して表中に示した。ここで、aの試料は $P_{CO_2} = 0.3 \text{ torr}$ 、5分、bの試料は $P_{CO_2} = 0.4 \text{ torr}$ 、10分、cの試料は $P_{CO_2} = 0.6 \text{ torr}$ 、10分の酸化条件を用いたものである。

【 0 0 4 7 】 なお、本発明のTiCN層は被覆後破断し、破断面のSEM（走査型電子顕微鏡）観察で柱状組織となっていることを確認した。

【 0 0 4 8 】 表1および2には比較のために比較品も併せて載せた。比較品6および7のTiCN膜の成膜は、以下に示す条件で行なった。

【 0 0 4 9 】 （TiCN層（比較品6））

温度：880℃、圧力：68 torr、反応ガス組成：容量%で、76.6% $H_2$ 、-7.2% $TiCl_4$ 、-1.2% $CH_4$ 、 $CN-15\%N_2$ 、

（TiCN層（比較品7））

温度：1000℃、圧力：150 torr、反応ガス組成：容量%で、90% $H_2$ 、-4% $TiCl_4$ 、-4% $CH_4$ 、-2% $N_2$ 、

また、比較品8のアルミナ層は、以下に示す成膜条件で $\kappa$ 型アルミナを生成した。なお、比較品8においては、アルミナ層以外は本発明品の条件で成膜を実施した。

【 0 0 5 0 】 （アルミナ層（比較品8））

温度：980℃、圧力：68 torr、反応ガス組成：容量%で、85% $H_2$ 、-9% $AlCl_3$ 、-6% $CO_2$ 、

（アルミナ生成前のTiBN層表面の酸化処理は行わず、アルミナの反応ガス組成で同時にアルミナ生成を開始）以上のサンプルを用い、次に示す切削条件1および2で切削評価を行なった。

【 0 0 5 1 】 （切削条件1）

被削材：SCM415（4溝材）

切削速度：250 m/min

送り：0.20 mm/rev

切り込み：1.5 mm

衝撃回数：500回

切削油：水溶性

（切削条件2）

被削材：FCD70

切削速度：250 m/min

送り：0.3 mm/rev

切り込み：1.5 mm

切削時間：10分

切削油：水溶性

この評価結果を表4および表5に示す。

【 0 0 5 2 】

【表 4】

	試料No.	切削条件 1		
		逃げ面摩耗 (mm)	クレータ摩耗	膜のチッピング
本 発 明 品	1a	0.18	なし	わずかに有り
	1b	0.17	なし	わずかに有り
	1c	0.15	なし	わずかに有り
	2a	0.14	なし	なし
	3a	0.12	小	なし
	4a	0.13	なし	わずかに基材チッピング
	5a	0.11	なし	なし
比 較 品	6a	0.29	なし	有り
	7a	0.44	なし	有り (激しい)
	8	0.55	大 (クレータ落ち)	有り (激しい)

【0053】

【表5】

	試料No.	切削条件 2		
		逃げ面 摩耗 (mm)	クレータ摩耗	境界部のチッピング
本 発 明 品	1a	0.20	小	小
	1b	0.18	小	小
	1c	0.17	小	小
	2a	0.15	小	なし
	3a	0.13	やや大	なし、わずかに7μmにわたり
	4a	0.15	小	なし、基材チッピング有り
	5a	0.13	中	小、わずかに7μmにわたり
比 較 品	6a	0.30	小	大
	7a	0.45	小	境界部欠け
	8	0.47	非常に大 (クレータ落ち)	境界部欠け

【0054】この結果から、本発明品では、従来品に比較して、膜の耐摩耗性、耐チッピング性と、耐クレータ性のいずれにおいても優れていることがわかる。

## 【0055】実施例2

実施例1で作製したサンプル1aおよび2aを用い、これに被覆層を被覆した後、稜線部のアルミナ層が除去されるまでSiC砥粒を含有するナイロンブラシで、膜表面に処理を施した。表面を処理した試料を作製し、これらを1aHおよび2aHとした。また、さらにこれに鉄

粉を用いたブラスト処理を施した試料1aHBおよび2aHBを作製し、これらについてX線回折装置を用いて、 $\sin^2 \psi$ 法により内層のTiCN層の残留応力を測定した。応力測定結果を表6に、実施例1の切削条件1および2の条件で切削評価した結果を表7および表8に示す。

【0056】

【表6】

試料	引張り残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )	試料	引張り残留応力 (kg/mm <sup>2</sup> )
1aH	15.5	1aHB	7.5
2aH	16.0	2aHB	9.6

【0057】

【表7】

	試料No.	切削条件 1		
		逃げ面摩耗 (mm)	クレータ摩耗	膜のチッピング
本 発 明 品	1aH	0.15	なし	なし
	2aH	0.09	なし	なし
	1aHB	0.13	なし	なし
	2aHB	0.07	なし	なし

【0058】

【表8】



	試料No.	切削条件2		
		逃げ面摩耗 (mm)	クレータ摩耗	境界部のチッピング
本 発 明 品	1aH	0.16	小	極小
	2aH	0.13	小	極小
	1aHB	0.14	小	なし
	2aHB	0.10	小	なし

【0059】これらの結果から、ブラスト処理を施さない試料1aHおよび2aHでは引張り残留応力がすべて10kg/mm<sup>2</sup>より大きかったのに対し、ブラスト処理を施した試料1aHBおよび2aHBでは引張り残留応力は10kg/mm<sup>2</sup>以下となることが判明した。またブラスト処理を施した試料1aHB、2aHBでは、切削条件1および2の双方においてブラスト処理を施さない試料1aH、2aHよりも逃げ面摩耗およびチッピングの双方が改善されることが判明した。

【0060】今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の

範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の被覆超硬合金においてはセラミックス被覆層の内層に含まれる炭窒化チタン層の配向性を所定の範囲とすることにより、優れた耐剥離性、耐摩耗性および耐クレータ性と優れた破壊強度とを有し、切削工具に適した被覆超硬合金を得ることができる。これにより、切削工具の寿命を安定して飛躍的に向上させることが可能となる。